

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-095011

(43)Date of publication of application : 09.04.1999

(51)Int.Cl.

G02B 5/02  
 B32B 7/02  
 C09K 3/00  
 F21V 9/14  
 G02B 1/11  
 G02B 5/30  
 G02F 1/1335  
 G09F 9/00  
 H01J 5/16

(21)Application number : 09-269286

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1997

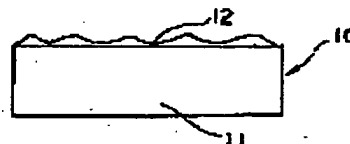
(72)Inventor : MURATA TSUTOMU  
 OISHI KAZUYA  
 MATSUNAGA YASUHIRO  
 YAMAZAKI KAZUHIRO  
 SAKUMOTO YUKINORI

## (54) ANTIREFLECTION MATERIAL AND POLARIZING FILM USING IT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To heighten antireflection property and eliminate lowering of image contrast so as to obtain a clear image without a glare and to improve optical stability, wear resistance, chemical resistance and pollution resistance by specifying the critical surface tension of a surface layer.

**SOLUTION:** Antireflection material 10 is so constituted as to have a roughened surface layer 12 on one face of a transparent base substance 11. A surface layer is formed on the surface of the roughened surface layer 12. In this case, correlation exists between pollution resistance and critical surface tension of the surface layer. The critical surface tension of the surface of a liquid crystal display or the like is therefore set to 20 dyne/cm or less. The oil dirt from a fingertip does not therefore adhere easily, and even in case of adhering, the dirt can be easily wiped off. As material for this surface layer, there are inorganic low reflection material formed by atomizing inorganic material in acrylic resin or epoxy resin, and organic low reflection material such as a fluorinated or silicone organic compound, thermoplastic resin, thermosetting resin and radiation-setting resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-95011

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 2 B 5/02		G 0 2 B 5/02 B
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02 1 0 3
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00 R
F 2 1 V 9/14		F 2 1 V 9/14
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 5/30

審査請求 有 請求項の数 8 F D (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-269286

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月16日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 村田 力

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所情報メディア事業部内

(72) 発明者 大石 和也

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所情報メディア事業部内

(72) 発明者 松永 康弘

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所情報メディア事業部内

(74) 代理人 弁理士 末成 幹生

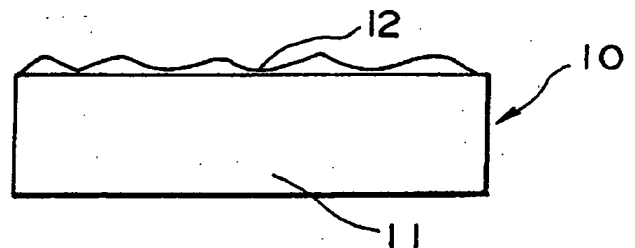
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止材料及びそれを用いた偏光フィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れた反射防止性を発揮し、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができるとともに、光学的に安定で優れた耐磨耗性、耐薬品性を示し、かつ、優れた耐汚染性を示す反射防止材料及び偏光フィルムを提供する。

【解決手段】 透明基体11の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、粗面化層12、表面層を順次設け、表面層の臨界面張力を20dyne/cm以下とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基体の片面もしくは両面に、直接或は他の層を介して、粗面化層、表面層を順次設けた反射防止材料において、前記表面層の臨界面張力が  $20 \text{ dyne/cm}$  以下であることを特徴とする反射防止材料。

【請求項2】 前記粗面化層が少なくとも放射線、熱の何れか、もしくは組み合わせにより硬化する樹脂及び球状フィラーからなることを特徴とする請求項1記載の反射防止材料。

【請求項3】 前記樹脂が少なくともエポキシ化合物と光カチオン重合開始剤を含む紫外線硬化型樹脂であることを特徴とする請求項2記載の反射防止材料。

【請求項4】 前記球状フィラーの粒径  $D$  は、 $0.5 \mu\text{m} \leq D \leq 6.0 \mu\text{m}$  の範囲の粒子が60重量%以上、 $6.0 \mu\text{m} < D \leq 10.0 \mu\text{m}$  の範囲の粒子が20重量%未満、 $10.0 \mu\text{m} < D \leq 15.0 \mu\text{m}$  の範囲の粒子が5重量%以下、さらに、 $15 \mu\text{m}$  より大きい粒子が1.0重量%以下である粒度分布を有することを特徴とする請求項2記載の反射防止材料。

【請求項5】 透明基体の片面に、直接或は他の層を介して、粗面化層、表面層を順次設けてなる第1の保護材の透明基体側の面に、偏光基体を介して第2の保護材を積層した偏光フィルムにおいて、前記表面層の臨界面張力が  $20 \text{ dyne/cm}$  以下であることを特徴とする偏光フィルム。

【請求項6】 前記粗面化層が少なくとも放射線、熱の何れか、もしくは組み合わせにより硬化する樹脂及び球状フィラーからなることを特徴とする請求項5記載の偏光フィルム。

【請求項7】 前記樹脂が少なくともエポキシ化合物と光カチオン重合開始剤を含む紫外線硬化型樹脂であることを特徴とする請求項6記載の偏光フィルム。

【請求項8】 前記球状フィラーの粒径  $D$  は、 $0.5 \mu\text{m} \leq D \leq 6.0 \mu\text{m}$  の範囲の粒子が60重量%以上、 $6.0 \mu\text{m} < D \leq 10.0 \mu\text{m}$  の範囲の粒子が20重量%未満、 $10.0 \mu\text{m} < D \leq 15.0 \mu\text{m}$  の範囲の粒子が5重量%以下、さらに、 $15 \mu\text{m}$  より大きい粒子が1.0重量%以下である粒度分布を有することを特徴とする請求項6記載の偏光フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶ディスプレイ (LCD)、プラズマディスプレイ (PDP)、CRT、EL等の画像表示体等に好適に用いられ、特に、画像部の防汚性、反射防止、耐薬品性、耐磨耗性に優れた反射防止材料及びそれを使用した偏光フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来技術】 LCD、PDP、CRT、ELに代表され

る画像表示装置 (以下、これを「ディスプレイ」という。) は、テレビやコンピューターを始めとして、様々な分野で繁用されており、目覚ましい発展を遂げている。このディスプレイの開発は、当初においてはカラー化が開発のキーワードであったが、最近ハイビジョンがキーワードのひとつになり、画像の高精細化、高画質化、さらには低消費電力化等へ努力が傾注されている。マンマシンインターフェイスの重要な役割を担うこれらディスプレイは今後、マルチメディア時代の到来と共に一層の普及が予想され、特に、携帯電話、PHS、その他各種携帯端末用としての普及が著しく拡大するものと予測される。

【0003】 携帯端末用ディスプレイとしては、軽量、コンパクト、汎用性等の特徴を有するLCDが市場を独占するものと考えられているが、これらの携帯端末にはタッチパネルを搭載し、プラスチックのペンや指で直接触れて操作するものが主流になってきている。そのため、ディスプレイ表面への耐磨耗性、耐薬品性、汚れ防止に対する要求が高まっている。また、これらの機器を屋外での使用も含めた比較的に明るいところで使用する場合の太陽光や蛍光等の外部光のディスプレイへの映り込みを防止すること、すなわち反射防止に対する要求も強くなっている。これらの要求は、現在、携帯端末機器に限らず、小型から大型に至る様々なディスプレイに波及している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 反射防止に関しては、従来、磨りガラスのように、光を散乱もしくは拡散させて像をボカス手法が一般的に行われている。光を散乱もしくは拡散させるためには、光の入射面を粗面化することが基本となっており、この粗面化処理には、サンドブラスト法やエンボス法等により基材表面を直接粗面化する方法、基材表面にフィラーを含有させた塗工層を設ける方法及び基材表面に海島構造による多孔質膜を形成する方法等が採用されている。

【0005】 基材表面にフィラーを含有させた塗工層を設ける方法は、フィラーの粒径により粗面化面の凹凸の大きさを比較的容易にコントロールでき、かつ製造が容易である等の利点から現在、好んで用いられている。塗工剤に使用する樹脂としては、透過性、耐熱性、耐磨耗性、耐薬品性等に優れたものが望ましいが、基材が耐熱性に乏しい高透明なプラスチックフィルムである場合が多いことから、UV硬化型樹脂が好んで使用されている。その例として、UV硬化型樹脂とシリカ顔料を構成要素とする特開平1-105738や特開平5-162261などが報告されている。

【0006】 ところが、上記提案によるシリカ顔料は、吸油性が高いために、粗面化層とした場合は、指紋等の油分を吸収し易くなるため、汚れやすいという欠点を有していた。さらに、この汚れはアルコールなどの溶媒を

染み込ませた布で拭いても取れにくい上に、シリカが粗面化層表面に鋭利に突き出た構成を呈しているため、突き出たシリカの先端部に拭き取った布の繊維が付着し、白くなってディスプレイの画像コントラストが低下するという問題があった。

【0007】反射を防止する他の方法としては、屈折率の高い材料と低い材料を交互に積層し、多層化（マルチコート）することで、表面の反射が抑えられ、良好な反射防止効果を得ることが知られている。通常、 $\text{SiO}_2$ に代表される低屈折率材料と、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の高屈折率材料を交互に蒸着等により成膜する気相法や、ゾルゲル法等により形成される。これらの層をシリカを含む上記粗面化層上に設ける提案もなされているが、このような技術においても汚れが拭き取りにくいという上記と同様の問題を抱えていた。その原因は、シリカが粗面化層の表面から鋭利に突き出ているため、その形状に倣ってマルチコート層の表面層の凹凸もシャープとなるために上述したと同じ問題が生じるとともに、シリカの粒子の一部が表面層を突き抜けて指紋等の油分を吸収し易くなるためである。

【0008】しかも、上述のマルチコートは、蒸着等の気相法による場合には、大面積の加工に不向きで、加工装置が高いこと、ゾルゲル法による場合は、塗布、焼成を繰り返すこと等の理由から製造コストがかかり経済性に問題がある上、表面が紫や緑系統の色を呈しているため、マルチコートがないものより汚れが目立つことが大きな問題となっていた。一方、このような汚れの発生を防止するために、上記粗面化層上にフッ素系材料をコーティング等により設ける提案もなされているが、粗面化層の影響が大きく問題を解決するには至っていない。

【0009】また、ディスプレイの解像度が向上するに伴い、上記粗面化層の凹凸の高さや間隔にも緻密化が要求されるようになってきた。画像の高精細化は、主に画像ドットの高密度化によるが、凹凸の間隔がこの画像ドットのピッチより小さい場合は良いが、大きい場合は干渉によるギラツキが発生する。反射防止性が良好で、ギラツキがない鮮明な画像を得るためには、まず、この凹凸の高さ及び間隔を、小さくかつバラツキがないようコントロールしなければならない。

【0010】しかしながら、UV硬化型樹脂とシリカ顔料からなる粗面化層の分散性は必ずしも十分とはいえない上に、UV硬化を行うまでの粗面化層は、低粘度の液状態を呈しているため、塗料を基材に塗布してからUVを照射するまでの間に、粗面化層中のフィラーどうしが互いに付着し、凝集（オレンジピール）するという問題を有していた。特に、粗面化層表面の凹凸を緻密化する目的でフィラーの含有量を増加させたり、粗面化層の厚さをコントロールするために粗面化層の塗料を溶剤等で希釈する場合は特に顕著であった。

【0011】本発明は、従来技術における上記した実情

に鑑みてなされたもので、ディスプレイへの太陽光及び蛍光灯等の外部光の映り込みを防止することにより、優れた反射防止性を発揮し、かつ、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができ、光学的に安定で優れた耐磨耗性、耐薬品性を示すことは勿論のこと、優れた耐汚染性を示す反射防止材料を提供することを目的としている。また、本発明は、上記反射防止材料を使用した偏光フィルムを提供することも目的としており、これにより、特に、フルカラー液晶ディスプレイ等の性能を大幅に向上させることを目的としている。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

##### (1) 反射防止材料の内容

本発明者は、LCD等の表面の耐汚染性を向上させるために反射防止材料の表面層の特性について検討を重ねた結果、表面層の臨界表面張力との間に相関関係が存在することを見出した。そして、その相関関係について定量的に解析した結果、LCD等の表面の臨界表面張力が20 dyne/cm以下であると、例えば指先の油分による汚れが付着し難く、しかも、付着しても容易に拭き取れることが判った。よって、本発明は上記知見に基づいてなされたもので、透明基体の片面もしくは両面に、直接或は他の層を介して、粗面化層、表面層を順次設けた反射防止材料において、表面層の臨界表面張力を20 dyne/cm以下にしたことを特徴としている。以下、本発明のより好適な実施の形態について詳細に説明する。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

##### A. 透明基体

本発明の反射防止材料に使用する透明基体としては、公知の透明なフィルム、ガラス等を使用することができる。その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリアリレート、ポリイミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール等の各種樹脂フィルム及び石英ガラス、ソーダガラス等のガラス基材等を好適に使用することができる。PDP、LCDに用いる場合は、PET、TACが好ましい。

【0014】これら透明基体の透明性は高いもの程良好であるが、光線透過率（JIS C-6714）としては80%以上、より好ましくは90%以上が良い。また、その透明基体を小型軽量の液晶ディスプレイに用いる場合には、透明基体はフィルムであることがより好ましい。透明基体の厚さは、軽量化の観点から薄いほうが望ましいが、その生産性を考慮すると、1 $\mu$ ～5 $\mu$ mの範囲のものを使用することが好適である。

【0015】また、透明基体に、アルカリ処理、コロナ処理、プラズマ処理、フッ素処理、スパッタ処理等の表面処理や、界面活性剤、シランカップリング剤等の塗布、あるいはSi蒸着などの表面改質処理を行うことにより、粗面化層と透明基体との密着性を向上させることができる。また、透明基体の表面には、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止層を設けても良い。帯電防止層は、アルミ、錫等の金属、ITO等の金属酸化膜を蒸着、スパッタ等で極めて薄く設ける方法、アルミ、錫等の金属微粒子やウイスキー、酸化錫等の金属酸化物にアンチモン等をドーブした微粒子やウイスキー、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタンと金属イオンや有機カチオンなどの電子供与体（ドナー）との間でできた電荷移動錯体をフィラー化したもの等をポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等に分散し、ソルベントコーティング等により設ける方法、ポリピロール、ポリアニリン等にかンファースルホン酸等をドーブしたものをソルベントコーティング等により設ける方法等により設けることができる。帯電防止層の透過率は光学用途の場合、80%以上が好ましい。

#### 【0016】B. 粗面化層

次に本発明における粗面化層について説明する。本発明の粗面化層を構成する樹脂としては、放射線、熱の何れかもしくは組み合わせにより硬化する樹脂を用いることができる。放射線硬化型樹脂としては、アクリロイル基、メタアクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合した組成物が用いられる。モノマーの例としては、スチレン、アクリル酸メチル、メチルメタクリレート、メトキシポリエチレンメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等を挙げることができる。オリゴマー、プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、アルキッドアクリレート、メラミンアクリレート、シリコンアクリレート等のアクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ系化合物等を挙げることができる。これらは単独、もしくは複数混合して使用しても良い。モノマーは硬化膜の可撓性が要求される場合は少な目にし、さらに架橋密度を低くするためには、1官能、2官能のアクリレート系モノマーを使用することが好ましく、逆に、硬化膜に耐熱性、耐摩耗性、耐溶剤性等過酷な耐久性を要求される場合は、モノマーの量を増やし、3官能以上のアクリレート系モノマーを使用することが好ましい。

【0017】上記のような放射線硬化型樹脂を硬化する

には、例えば紫外線、電子線、X線などの放射線を照射すれば良いが、必要に応じて適宜重合開始剤を添加することができる。なお、紫外線により硬化させる場合は、光重合開始剤を添加する必要がある。光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイシソプロピルエーテル、ベンゾイシソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル4'-メチルジフェニルサルファイド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類、2, 4ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、2, 4, 6トリメチルベンゾイルジフェニルベンゾイルオキサイド等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数、混合して使用することができる。また、促進剤（増感剤）として、N, N-ジメチルパラトルイジン、4, 4'-ジエチルアミノベンゼンフェノン等アミン系化合物を混合し、使用することもできる。光重合開始剤の含有量としては、放射線硬化型樹脂に対し、0.1~10重量%の範囲が良い。この範囲より多くても少なくとも効果が悪くなる。

【0018】本発明においては、放射線硬化型樹脂として紫外線により硬化するエポキシ系化合物を用い、かつ、光重合開始剤として、カチオン重合開始剤を少なくとも含有していることが以下の理由により特に好ましい。

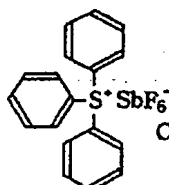
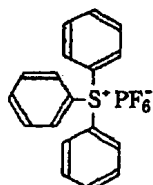
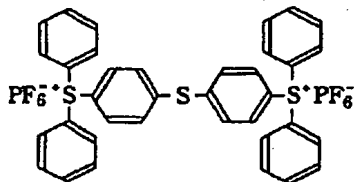
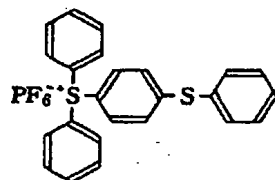
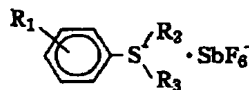
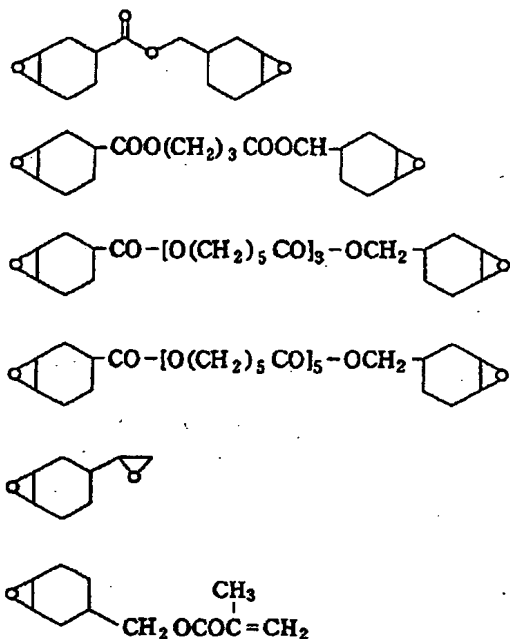
- ① 酸素阻害が少ない。
- ② 硬化収縮が非常に少ない。
- ③ 透明基体への密着性に優れている。特に、透明基体の中では、偏光フィルムに使用される密着性がほとんどないTACフィルムにも良好な密着性を示し、特に、けん化処理を施したTACとの優れた密着性が達成され、けん化処理による防眩性の低下もかかる密着性により改善されるという効果が達成される。

【0019】前記エポキシ系化合物としては、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシ-アクリル酸付加物等のエポキシエステルや、以下の化学式からなる脂環式エポキシ等のモノマ

一及びオリゴマーをあげることができる。

【0020】

【化1】



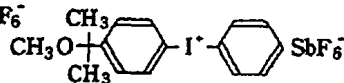
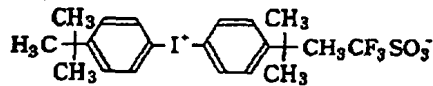
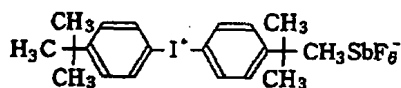
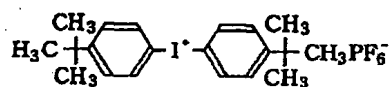
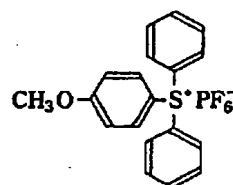
【0023】光カチオン重合開始剤の配合量は、主剤に対し、0.1～5.0重量%の範囲が望ましい。この配合量は0.1より少なくても、5.0より多くても紫外線硬化は不十分である。

【0024】本発明においては、上記のように放射線硬化型樹脂として紫外線で硬化可能なエポキシ系化合物を

\*【0021】光カチオン重合開始剤としては、以下の化学式からなる化合物をあげることができる。なお、これら化合物は各単体で用いても良く、複数混合で使用しても良い。

【0022】

【化2】



用い、重合開始剤として光カチオン重合開始剤を用いることが好ましいが、この場合、粘度、架橋密度、耐熱性、耐薬品性など塗料及び塗工膜の特性をコントロールするためには、紫外線で硬化可能なアクリル系化合物を混合することが好ましい。このようなアクリル系化合物としては、ラウリルアクリレート、エトキシジエチレン

グリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシアクリレート等の単官能アクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、トリメチロールプロパン安息香酸エステル等の多官能アクリレート等のアクリル酸誘導体、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート等の単官能メタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート等の多官能メタクリレート等のメタクリル酸誘導体、グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート等のウレタンアクリレート等のモノマー及びオリゴマーをあげることができる。

【0025】前記放射線硬化型樹脂を使用した粗面化層の硬化に伴う体積収縮率（下記方法より算出）は、20%以下が望ましい。体積収縮率が20%より大きくなると、透明基体がフィルムの場合にはカールが著しくなり、また基材がガラス等リジットな材料系の場合には粗面化層の密着性が低下する。

#### 【0026】

【数1】体積収縮率： $D = (S - S') / S \times 100$

S：硬化前の比重

S'：硬化後の比重

（比重はJIS K-7112のB法ピクノメーター法により測定）

【0027】なお、本発明における粗面化層には、放射線硬化型樹脂に対し、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン、t-ブチルハイドロキノン等の安定化剤（熱重合禁止剤）を添加しても良い。添加量は、放射線硬化型樹脂に対し、0.1～5.0重量%の範囲が好ましい。

【0028】粗面化層に使用することのできる熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、ケトン・ホルムアルデヒド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用しても良い。透明基体がプラスチックフィルムである場合は、熱硬化温度を高く設定することができない。

特に、PET、TACを使用する場合には、使用する熱硬化樹脂は、100℃以下で硬化できることが望ましい。

【0029】粗面化層に用いられる硬化型樹脂の透明性は高いほど良く、光線透過率（JIS C-6714）としては、透明基体同様、80%以上、好ましくは90%以上が好ましい。反射防止材料の透明性は該硬化型樹脂の屈折率によって影響を受けるが、屈折率は、1.45～1.70の範囲、特に、1.5～1.65の範囲が好ましく、この範囲を越えると反射防止効果が損なわれる。

【0030】粗面化層にはフィラーを含有させ、粗面化層表面を粗面化することで、反射防止効果を向上させることができる。フィラーとしてはシリカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、二酸化チタン等の無機系白色顔料、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ビーズ等有機系の透明または白色顔料等をあげることができる。特に、球状で給油性を示さない有機フィラーが好ましく、球状のフィラーを用いることによって、粗面化層の表面から突出する部分がなだらかになり、油分等の汚れが付着し難くなるとともに付着した汚れを拭き易くなる。

【0031】このようなフィラーの粒子径D（JIS B9921）は、 $0.5 \mu m \leq D \leq 6.0 \mu m$ の範囲のものが60重量%以上、 $6.0 \mu m < D \leq 10.0 \mu m$ の範囲のものが20重量%未満、 $10.0 \mu m < D \leq 15.0 \mu m$ の範囲のものが5重量%以下、 $15.0 \mu m$ より大きいものが1重量%以下であることが望ましい。さらに、 $15.0 \mu m$ より大きい粒子は、できれば含有されない（0%）ことが好ましく、特に、 $0.5 \mu m \leq D \leq 6.0 \mu m$ の範囲のものが80重量%以上、 $6.0 \mu m < D \leq 10.0 \mu m$ の範囲のものが10重量%未満、 $10.0 \mu m < D \leq 15.0 \mu m$ の範囲のものは全く含まないことが好ましい。 $0.5 \mu m \leq D \leq 6.0 \mu m$ の範囲にあるフィラーの重量%と、 $6.0 \mu m < D \leq 10.0 \mu m$ の範囲にあるフィラーの重量%、さらに、 $10.0 \mu m < D \leq 15.0 \mu m$ の範囲にあるフィラーの重量%が、それぞれ60%未満、20%未満、5%未満の場合は、ディスプレイの反射防止効果が悪くなり、 $6.0 \mu m < D \leq 10.0 \mu m$ の範囲にあるフィラーが20重量%以上もしくは、 $10.0 \mu m < D \leq 15.0 \mu m$ の範囲にあるフィラーが5重量%の場合は、ディスプレイの画像にギラツキが発生する。フィラーの配合量については、粗面化層の全固形分比で、0.5～30%の範囲が良い。特に、1～15%の範囲が好ましい。配合量が0.5%以下では、反射防止効果が不充分となり、30%以上では、透明性、画像のコントラストが劣るばかりでなく、耐摩耗性や耐環境性等の耐久性が悪くなる。また、フィラーの屈折率（JIS K-7142によるB法）は、

硬化型樹脂と同等であることが好ましい。フィラーの屈折率が硬化型樹脂の屈折率と異なる場合は、フィラーと樹脂界面で光が拡散し、透明性が損なわれる。硬化型樹脂と同等の屈折率を有するフィラーの例としては、有機系のフィラー、特に、架橋アクリルビーズが好適である。

【0032】架橋アクリルビーズとしては、アクリル酸及びそのエステル、メタクリル酸及びそのエステル、アクリルアミド、アクリルニトリル等のアクリル系モノマーと過硫酸等の重合開始剤、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋剤を用い、懸濁重合法等により重合して得られる重合体及び共重合体からなる架橋アクリル系ビーズが好適に使用できる。特にアクリル系のモノマーとして、メチルメタクリレートを使用した構成が好ましい。この様にして得られた架橋アクリルビーズは球状で吸油性を示さないことから、粗面化層に使用した場合、優れた耐汚染性を発現できる。また、架橋アクリルビーズには、塗料の分散性を向上させるために油脂類、シランカップリング剤、金属酸化物等の有機・無機材料による表面改質を行っても良い。

【0033】本発明において、透明基体の片面または両面に、直接或は他の層を介して粗面化層を設ける方法としては、上記で述べたUV硬化型樹脂中に、必要に応じて架橋アクリルビーズ等のフィラーや水或は有機溶剤を混合し、これをペイントシェーカー、サンドミル、パールミル、ボールミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散機、ジェットミル、高速衝撃ミル、超音波分散機等によって分散して塗料またはインキとし、これをエアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、リバーコートコーティング、トランスファロールコーティング、グラビアロールコーティング、キスコートコーティング、キャストコーティング、スプレーコーティング、スロットオリフィスコーティング、カレンダーコーティング、電着コーティング、ディップコーティング、ダイコーティング等のコーティングやフレキソ印刷等の凸版印刷、ダイレクトグラビア印刷、オフセットグラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷等の平版印刷、スクリーン印刷等の孔版印刷等の印刷手法により透明基体の片面もしくは両面上に単層もしくは多層に分けて設け、溶媒を含んでいる場合は、熱乾燥工程を経て、放射線（紫外線の場合、光重合開始剤が必要）照射等により塗工層もしくは印刷層を硬化させることによって得る方法が挙げられる。なお、放射線が電子線による場合は、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線の場合は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用

できる。

【0034】塗料、インクの塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、シリコンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスアミド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等0.1 $\mu$ m以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。また、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止剤を添加しても良い。帯電防止剤は、上述の帯電防止層で説明した材料がそのまま適用できる。

【0035】粗面化層の厚さは0.5～10 $\mu$ mの範囲が、好ましくは1～5 $\mu$ mの範囲が良い。粗面化層が0.5 $\mu$ mより薄い場合は、粗面化層の耐磨耗性が劣化したり、紫外線硬化型樹脂を使用した場合など、酸素阻害により硬化不良を起こす。10 $\mu$ mより厚い場合は、樹脂の硬化収縮によりカールが発生したり、粗面化層にマイクロクラックが発生したり、さらに、透明基体との密着性が低下したりする。

#### 20 【0036】C. 表面層

次に本発明の表面層は、臨界面張力が20dyne/cm以下であることを特徴とする。臨界面張力が20dyne/cmより大きい場合は、表面層に付着した汚れが取れにくくなる。また、反射防止効果を向上させるためには、表面層の屈折率が粗面化層の屈折率より低く、かつ、1.45以下であることが好ましい。これらの特徴を有する材料としては、例えばLiF（屈折率 $n=1.4$ ）、MgF<sub>2</sub>（ $n=1.4$ ）、3NaF·AlF<sub>3</sub>（ $n=1.4$ ）、AlF<sub>3</sub>（ $n=1.4$ ）Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>（ $n=1.33$ ）等の無機材料を微粒子化し、アクリル系樹脂やエポキシ系樹脂等に含有させた無機系低反射材料、フッ素系、シリコン系の有機化合物、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、放射線硬化型樹脂等の有機低反射材料を挙げることができる。その中で、特に、含フッ素系のフッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。

【0037】前記含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン/炭化水素オレフィン共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコン、含フッ素アルコキシシラン、さらに、TEFRON AF1600（デュボン社製、 $n=1.30$ ）、CYTOP（旭硝子（株）社製、 $n=1.34$ ）、17FM（三菱レーヨン（株）社製、屈折率 $n=1.35$ ）、オブスターJN-7212（日本合成ゴム（株）社製、 $n=1.40$ ）、LR201（日産化学工業（株）社製、 $n=1.38$ ）等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせで使用することも可能である。

【0038】また、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート、2-（パーフロロ-7-メチルオクチ



ル) エチルメタクリレート、3- (パーフロロ7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2- (パーフロロ9-メチルデシル) エチルメタクリレート、3- (パーフロロ8-メチルデシル) 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パーフロロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2- (パーフルオロデシル) エチルアクリレート、2- (パーフルオロ9-メチルデシル) エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、3-パーフルオロデシル1, 2-エポキシプロパン、3- (パーフロロ9-メチルデシル)-1, 2-エポキシプロパン等のエポキシサイド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

【0039】さらに、5~30nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルとフッ素系の皮膜形成剤を混合した低反射材料を使用することもできる。5~30nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルは、ケイ酸アルカリ塩中のアルカリ金属イオンをイオン交換等で脱アルカリする方法や、ケイ酸アルカリ塩を鉱酸で中和する方法等で知られた活性ケイ酸を縮合して得られる公知のシリカゾル、アルコキシシランを有機溶媒中で塩基性触媒の存在下に加水分解と縮合することにより得られる公知のシリカゾル、さらには上記の水性シリカゾル中の水を蒸留法等により有機溶剤に置換することにより得られる有機溶剤系のシリカゾル(オルガノシリカゾル) が用いられる。これらのシリカゾルは水系及び有機溶剤系のどちらでも使用することができる。有機溶剤系シリカゾルの製造に際し、完全に水を有機溶剤に置換する必要はない。前記シリカゾルは $\text{SiO}_2$ として0.5~50重量%濃度の固形分を含有する。シリカゾル中のシリカ超微粒子の構造は球状、針状、板状等様々なものが使用可能である。

【0040】また、被膜形成剤としては、アルコキシシラン、金属アルコキシドや金属塩の加水分解物や、ポリシロキサンをフッ素変性したものなどを用いることができる。特に、表面層の臨界表面張力を確実に $20\text{ dyne/cm}$ 以下にするためには、上記のような被膜形成剤を用いると好適であり、特に、フッ素化合物が好適である。本発明の表面層は、上記で述べた材料を例えば溶剤で希釈し、スピンコーター、ロールコーター、印刷等の方法で粗面化層に設けて乾燥後、熱や放射線(紫外線の場合は上述の光重合開始剤を使用する)等により硬化させることによって得ることができる。放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマーは耐汚染性には優れているが、濡れ性が悪いと、組成によっては粗面化層上で表面層をはじくという問題や、表面層が粗面化層から剥がれるという問題が生じるおそれがあるため、粗面化層に使用する前述の放射線硬化型樹脂として

説明した、アクリロイル系、メタアクリロイル系、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合し、使用することが望ましい。なお、透明基材が熱によるダメージを受けやすいPET、TAC等のプラスチックフィルムを使用する場合は、これら表面層の材料としては、放射線硬化型樹脂を選択することが好ましい。

【0041】表面層の塗料、インクの塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、粗面化層同様、シリコンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスアミド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等0.05 $\mu\text{m}$ 以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。また、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止剤を表面層に添加したり、もしくは表面層上に静電防止層を設けても良い。帯電防止剤は、前述の帯電防止層で説明した材料がそのまま適用できる。

【0042】表面層の厚さについては、公知の計算式で算出することができる。公知の文献(サイエンスライブラリ、物理学9「光学」70~72頁)によれば、入射光が表面層に垂直に入射する場合に、表面層が光を反射せず、かつ100%透過するための条件は次の関係式を満たせば良いとされている。なお、式中 $N_0$ は表面層の屈折率、 $N_1$ は粗面化層の屈折率、 $h$ は表面層の厚さ、 $\lambda_0$ は光の波長を示す。

【0043】

【数2】 $N_0 = N_1^{1/2}$  式(1)

$N_0 h = \lambda_0 / 4$  式(2)

【0044】前記(1)式によれば、光の反射を100%防止するためには、表面層の屈折率が下層(粗面化層)の屈折率の平方根になるような材料を選択すればよいことが分かる。ただし、実際は、この数式を完全に満たす材料は見出し難く、限りなく近い材料を選択することになる。前記(2)式では(1)式で選択した表面層の屈折率と、光の波長から表面層の反射防止膜としての最適な厚さが計算される。たとえば、粗面化層、表面層の屈折率をそれぞれ1.50、1.38、光の波長を550nm(視感度の基準)とし、これらの値を前記

(2)式に代入すると、表面層の厚さは0.1 $\mu\text{m}$ 前後の光学膜厚、好ましくは0.1 $\pm$ 0.01 $\mu\text{m}$ の範囲が最適であると計算される。

【0045】このようにして作製した本発明の反射防止材料のJIS K7105によるHAZE値は、3~30の範囲、特に好ましくは5~15の範囲であることが好ましい。この場合、この値が3未満では、光拡散の効果が少なくそれ程大きな反射防止効果を得ることができない。一方、HAZE値が30を超えると、画像コント

ラストが悪く視認性不良となり、ディスプレイとしての機能低下を招くことから好ましくない。なお、HAZE値とは、曇価を意味するものであり、積分球式光線透過率測定装置を用いて、拡散透過率(Hd%)と全光線透過率(Ht%)を測定し、下記式にて算出する。

【0046】

【数3】HAZE値=Hd/Ht×100

【0047】(2) 偏光フィルムの内容

#### A. 偏光フィルム-1

上記構成の反射防止材料をフィルム状の偏光基体の片面に設けることにより、偏光フィルムを構成することができる。ここで、偏光基体は、透明フィルムを形成できる材料で構成され、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニレン等が使用できる。そして、このような材料を延伸させてフィルム化することにより偏光基体を得ることができる。例えば、2色性素子として沃素または染料を吸着させたポリビニルアルコールを一軸延伸して得られたポリビニルアルコール(PVA)フィルムを用いることが好ましい。偏光基体は10~80μmの厚みを有するものが使用される。

#### 【0048】B. 偏光フィルム-2

本発明の他の偏光フィルムは、上記フィルム状の偏光基体の片面に、反射防止機能を有する粗面化層、表面層を順次設けた透明基体からなる第1の保護材(前記(1)の反射防止材料に相当)を設け、他面に第2の保護材を設けた積層構成を有する。具体的には、PVAフィルムを一軸方向に3~4倍程度延伸し、高次の沃素イオン中に延伸したPVAフィルムを含浸させることにより得られた偏光基体の両側にポリエステル系接着剤、ポリアクリル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤等により、第1及び第2の保護材をラミネートした構造を有するものが好ましい。上記で得られるPVAフィルムは、強度等が不足していることから、裂け易く、湿度変化に対して収縮率が大いという欠点を有していることから、偏光基体の両側に保護材がラミネートされる。この第1の保護材に用いられる透明基体及び第2の保護材としては、透明な高分子化合物のフィルム、例えば、トリアセチルセルロース等のセルロース系フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム等が使用される。その中でも特にトリアセチルセルロースが好ましい。該フィルムの厚さは10~2000μmが好ましい。また、これらのフィルムには特にほう酸等のゲル化剤を使用したり、熱処理やホルマル化を行うことによって、フィルムの耐水性を向上させることが好ましい。また、偏光基体との密着性を向上させるために、偏光基体との接着面の表面エネルギーが50dyne/cm以上になるように、けん化処理やコロナ処理等の表面処理を行うことが好ましい。

【0049】以下図面を用いて、本発明の反射防止材料と偏光フィルムをさらに詳細に説明する。図1は、本発

明の反射防止材料の構成を示す概略断面図であり、反射防止材料10は、透明基体11の片面上に粗面化層12を有する構成である。なお、粗面化層12の表面には表面層が形成されているが、表面層は極めて薄いために図示を省略している(以下においても同じ)。図2は、本発明の偏光フィルム20の構成を示す概略断面図であり、偏光基体24の片面に、透明基体21上に粗面化層22を有する第1の保護材23、すなわち反射防止材料が、一方、他の面に第2の保護材25が形成されていることを示している。

【0050】図3は本発明の反射防止材料により防眩性を改善した液晶表示体30の構成を示すものである。この液晶表示体30は、上面の液晶パネル31と下面の導光板装置(EL)やランプ等の背面光源32とを積層して形成されている。液晶パネル31には、例えば、ツイステッドネマチック(TN)液晶セルなどが使用可能である。

【0051】TN液晶セルは、所望のパターンからなる透明電極付きの2枚のガラス基盤33、34の透明電極面33'、及び34'上に、ポリイミドの溶液を塗布して配向膜を形成し、これをラビング操作により配向させ、その後、この基板間にネマチック液晶35を注入し、ガラス基盤周辺部をエポキシ樹脂等で封着することにより形成される。このネマチック液晶は、配向膜の作用により90°捻れ配向する。このTN液晶セルの2枚のガラス基板の背面光源とは反対側には、表面層(図示略)および粗面化層22を有する第1の保護材と第2の保護材(図示略)とで両面を保護された偏光フィルム36(22と36で前記した偏光フィルム-2に相当)を、また、その背面光源側には、粗面化層のない偏光フィルム37を、偏光角度が互いに90°捻れるように貼ることにより液晶パネル31が形成される。

【0052】上記TN液晶パネル31の透明電極に駆動信号を印加すると信号が印加された電極間には電界が発生する。その際、液晶分子の持つ電子的異方性により、液晶分子の長軸が電界方向と平行になるため、液晶分子による光の旋光性が失われることとなり、その結果、液晶パネルには光が透過しない状態となる。画像の表示はこの時の光透過の差に基づくコントラストにより視覚情報として認識される。上記液晶表示体30においては、液晶パネル31に透過させ、液晶パネル31の光の透過する部分と透過しない部分にコントラストを持たせることにより画像表示を可能とするものである。

【0053】図4は、本発明の反射防止材料10を使用した他の液晶表示体の構成を示す断面図である。図4において、液晶パネル41は、2枚のガラス基盤43、44及びその間に介在するネマチック液晶45と、ガラス基盤の外側に位置する粗面化層を有しない上部の偏光フィルム46、粗面化層を有しない下部の偏光フィルム47及び該上部の偏光フィルムの上に積層された反射防止

17

材料10(10と46とで前記した偏光フィルム1に相当)より構成されている。また、液晶表示体40は、液晶パネル41とその下面に位置する背面光源32を積層して形成されている。

## 【0054】

【実施例】本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。なお、以下の説明において「部」は「重量部」を意味するものとする。

＜実施例1＞まず、架橋アクリルビーズとトルエンの混合物をサンドミルにて30分間分散することによって得られた下記分散液と、下記ベース塗料をディスパーにて15分間攪拌、混合した塗料を、膜厚80 $\mu$ m、透過率92%からなる透明基体であるトリアセチルセルロース(商品名：富士タックUVD80、富士写真フィルム社製、屈折率1.49)の片面上に、リバースコーティング方式にて塗布し、100℃で2分間乾燥後、出力12\*

## [分散液の配合]

- ・架橋アクリルビーズ 9部  
(商品名：MX150、粒径1.5 $\pm$ 0.5 $\mu$ m、綜研化学社製)
- ・トルエン 210部

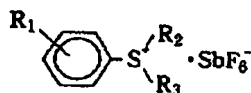
## 【0056】

## [ベース塗料の配合]

- ・アクリル系化合物  
ジペンタエリスリトールトリアクリレート 45部
- ・エポキシ系化合物 45部  
(商品名：セロキサイト2021、ダイセル化学工業)
- ・下記化学式の光カチオン重合開始剤 2部

## 【0057】

## [化3]



・イソプロピルアルコール

5部

【0059】＜実施例2＞粗面化層の組成を下記に変更した以外は実施例1と同様にして、本発明の反射防止材料を得た。粗面化層の厚さ及び屈折率はそれぞれ3.8 $\mu$ m、1.52、表面層の臨界表面張力は11.0dy※

## [分散液の配合]

- ・架橋アクリルビーズ 4部  
(商品名：MX300、粒径3.0 $\pm$ 0.5 $\mu$ m、屈折率1.50、綜研化学社製)
- ・架橋アクリルビーズ 4部  
(商品名：MX500、粒径5.0 $\pm$ 0.5 $\mu$ m、屈折率1.50、綜研化学社製)
- ・トルエン 200部

## 【0061】

## [ベース塗料の配合]

- ・アクリル系化合物 45部  
トリペンタエリスリトールポリアクリレート
- ・エポキシ系化合物 45部

18

\*0w/cmの集光型高圧水銀灯1灯を用いて、照射距離(ランプ中心から塗工面までの距離)10cm、処理速度(塗工基体側の水銀灯に対する速度)5m/分で紫外線照射を行い、塗工膜を硬化させた。このようにして、厚さ1.7 $\mu$ m、屈折率1.53の粗面化層を形成した。その後、含フッ素シリカゾル(日産化学工業(株)社製LR201(全固形分濃度；4%、溶媒；エタノール/ブチルセロソルブ=50/50、日産化学工業(株)社製))を前記粗面化層上にスピンコーティングにより塗布し、100℃で1分間乾燥後、120℃で6時間熱キュアし、厚さ0.1 $\mu$ m、屈折率1.38、臨界表面張力11dyne/cmの表面層を形成し、HAZE値10.5、反射率1.4%の本発明の反射防止材料を得た。

## 【0055】

## 【0058】

30

※ne/cm、反射防止材料のHAZE値、反射率はそれぞれ22.0、1.3%であった。

## 【0060】

19

20

- (商品名:サイラキュアUVR-6110、ユニオンカーバイド(株)社製)  
 ・光カチオン重合開始剤 2部  
 (商品名:サイラキュアUVI-6990、ユニオンカーバイド(株)社製)  
 ・イソプロピルアルコール 5部

【0062】<実施例3>粗面化層の分散液とベース塗料を下記に変更した以外は実施例1と同様にして、本発明の反射防止材料を得た。粗面化層の厚さ及び屈折率はそれぞれ2.8 $\mu$ m、1.55、表面層の臨界面張力\*

\*は11.0dyne/cm、反射防止材料のHAZE値、反射率はそれぞれ22.0、1.3%であった。

【0063】

## [分散液の配合]

- ・球状シリカ  
 (商品名:ハイプレシカ FQ 粒径1.0 $\pm$ 0.1 $\mu$ m、屈折率1.45、宇部日東化成(株)社製) 3部  
 (商品名:ハイプレシカ UF 粒径2.5 $\pm$ 0.1 $\mu$ m、屈折率1.43、宇部日東化成(株)社製) 4部  
 ・架橋アクリルビーズ 2部  
 (商品名:MX300、粒径3.0 $\pm$ 0.5 $\mu$ m、屈折率1.50、綜研化学社製)  
 ・トルエン 210部

【0064】

## [ベース塗料の配合]

- ・アクリル系化合物  
 テトラペンタエリスリトールポリアクリレート 15部  
 ネオペンチルグリコールジアクリレート 30部  
 ・エポキシ系化合物 45部  
 (商品名:エピコート828 油化シェルエポキシ社製)  
 ・光カチオン重合開始剤 2部  
 (商品名:サイラキュアUVI-6990、ユニオンカーバイド(株)社製)  
 ・イソプロピルアルコール 5部

【0065】<実施例4>実施例1と同様にして設けた粗面化層上に、含フッ素熱硬化型樹脂オブスターJN-7212(全固形分濃度5%、溶媒MIBK、日本合成ゴム(株)社製)をスピンコーティングにより塗布し、100℃で1分間乾燥後、100℃で2時間熱キュアし、厚さ0.1 $\mu$ m、屈折率1.40、臨界面張力18dyne/cmの表面層を形成し、HAZE値11.0、反射率1.6%の本発明の反射防止材料を得た。

【0066】<実施例5>分散液、ベース塗料を下記に変更した以外は実施例1と同様にして粗面化層を形成し、その上に、含フッ素紫外線硬化型樹脂オブスターM007(全固形分濃度5%、溶媒MIBK、日本合成※40

※ゴム(株)社製)を塗布し、100℃で1分間乾燥後、UVランプ出力120w/cmの集光型高圧水銀灯1灯を用いて、照射距離(ランプ中心から塗工面までの距離)10cm、処理速度(塗工基体側のUVランプに対する速度)5m/分で紫外線照射を行い、塗工膜を硬化させ、厚さ0.1 $\mu$ m、屈折率1.41、臨界面張力15dyne/cmの表面層を形成し、本発明の反射防止材料を得た。粗面化層の厚さ及び屈折率はそれぞれ5.6 $\mu$ m、1.51、反射防止材料のHAZE値、反射率はそれぞれ28.0、1.0%であった。

【0067】

## [分散液の配合]

- ・架橋アクリルビーズ  
 (商品名:MX150、粒径1.5 $\pm$ 0.5 $\mu$ m、屈折率1.50、綜研化学社製) 10部  
 (商品名:MX300、粒径3.0 $\pm$ 0.5 $\mu$ m、屈折率1.50、綜研化学社製) 4部  
 (商品名:MX500、粒径5.0 $\pm$ 0.5 $\mu$ m、屈折率1.50、綜研化学社製) 2部  
 ・球状シリカ  
 (商品名:ハイプレシカ UF 粒径6.5 $\pm$ 0.1 $\mu$ m、屈折率1.43、

21

宇部日東化成(株)社製)

・トルエン

22

1部

200部

## 【0068】

## [ベース塗料の配合]

・アクリル系化合物

1,6ヘキサンジオールジメタクリレート

45部

ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート

45部

・光重合開始剤

5部

(商品名:イルガキュア 184 チバガイギー社製)

・イソプロピルアルコール

10部

【0069】<実施例6>下記の分散液とベース塗料を  
実施例1と同様にして混合した塗料を、膜厚75 $\mu$ m、  
透過率89%からなる透明基体のポリエチレンテレフタ  
レートフィルムの上面上に、リバースコーティング方式  
にて塗布し、その後は実施例1と同様にして本発明の反\*

\*射防止材料を得た。粗面化層の厚さ及び屈折率はそれぞ  
れ2.5 $\mu$ m、1.51、表面層の臨界面張力は1  
1.0dyne/cm、反射防止材料のHAZE値、反  
射率はそれぞれ9.0、1.4%であった。

## 【0070】

## [分散液の配合]

・架橋アクリルビーズ

3部

(商品名:MX300 粒径3.0 $\mu$ m $\pm$ 0.5、綜研化学社製)

・トルエン

210部

## 【0071】

## [ベース塗料の配合]

・アクリル系化合物

1,6ヘキサンジオールジメタクリレート

20部

ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート

30部

・エポキシ系化合物

45部

(商品名:エポライト40E 共栄化学社製)

・光カチオン重合開始剤

2部

(商品名:MPI03、みどり化学社製)

・イソプロピルアルコール

5部

【0072】(比較例1)分散液とベース塗料を下記に  
変更した以外は実施例1と同様にし、厚さ3.2 $\mu$ m、  
屈折率1.52の粗面化層を形成し、表面層は設けず、※

※HAZE値13.2、反射率2.6%である比較用の反  
射防止材料を得た。

## 【0073】

## [分散液の配合]

・架橋アクリルビーズ

5部

(商品名:MX300 粒径1.5 $\mu$ m $\pm$ 0.5、綜研化学社製)

・トルエン

200部

## 【0074】

## [ベース塗料の配合]

・アクリル系化合物

1,6ヘキサンジオールジメタクリレート

45部

ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート

45部

・光重合開始剤

5部

(商品名:イルガキュア 184 チバガイギー社製)

・イソプロピルアルコール

10部

【0075】(比較例2)粗面化層の架橋アクリルビー  
ズの種類及び配合量を以下にした以外は実施例1と同様  
にして、厚さ3.0 $\mu$ 、HAZE値35.0、反射率 ★50

★2.0%の比較用の反射防止材料を得た。なお、表面層  
の臨界面張力は22dyne/cmであった。

23

24

## ・架橋アクリルビーズ

20部

(商品名:MX300 粒径 $3.0\mu\text{m}\pm 0.5$ 、綜研化学社製)

【0076】(比較例3)粗面化層のアクリルビーズを以下の顔料に変更した以外は実施例3と同様にして、厚さ $3.0\mu\text{m}$ 、HAZE値29.0、反射率1.1%の比\*

\* 較用の反射防止材料を得た。なお、表面層の臨界面張力は $23\text{dyne/cm}$ であった。

## ・シリカ顔料

(商品名 サイリシア#456 富士シリシア化学社製)

粒径: $0.5\sim 6.0\mu\text{m}$ の範囲のもの

50%

粒径: $6.0\mu\text{m}$ を超えるもの

40%)

【0077】(比較例4)厚さ $80\mu\text{m}$ 、透過率92%のトリアセチルセルロースをそのまま比較用の反射防止材料とした。なお、表面の臨界面張力は $36\text{dyne/cm}$ であった。

※た以外は、実施例1と同様にして、表面層の臨界面張力が $42\text{dyne/cm}$ である比較用の反射防止材料を得た。反射防止材料のHAZE値は11.3、反射率は1.3%であった。

【0078】(比較例5)下記配合の表面層塗料を用い※

## [表面層塗料の配合]

## ・シリカゾル

(粒子径 $15\text{nm}$ で $\text{SiO}_2$ として30重量%の

シリカ超微粒子を含有するエタノール分散液)

10部

## ・皮膜形成剤

(テトラエトキシシランの加水分解物 $\text{SiO}_2$ として計算して固形分濃度6%

)

15部

## ・溶剤

エタノール

53部

【0079】(比較例6)分散液とベース塗料を下記に変更した以外は実施例1と同様にして、表面層の臨界面張力が $25\text{dyne/cm}$ である比較用の反射防止材★

★料を得た。粗面化層の厚さは $3.0\mu\text{m}$ 、屈折率は1.53であり、反射防止材料のHAZE値は2.3、反射率は1.9%であった。

## [分散液の配合]

## ・架橋アクリルビーズ

2部

(商品名:MX300 粒径 $3.0\mu\text{m}\pm 0.5$ 、綜研化学社製)

## ・トルエン

100部

## [ベース塗料の配合]

## ・ポリエステル系熱化塑性樹脂

40部

(商品名:パイロン200、東洋紡社製)

## ・トルエン

70部

## ・MEK

100部

【0080】実施例1~6、比較例1~6で得られた反射防止材料10を用い、防眩性、画像ギラツキ、反射率、耐摩耗性、耐薬品性、臨界面張力、耐汚染性を下記方法により測定、評価した。

【0081】前記反射防止材料10を用い、図2に示される構成の偏光フィルム20を作製した。次いで、前記偏光フィルム20を図3に示されるようにガラス基盤33に貼り付け、液晶表示体30を得た。また、実施例6で得られた反射防止材料10に関しても、粗面化処理をしていない偏光フィルムにPET面側が貼り合わせ面になるように粘着剤を介して貼り合わせた積層体を作製し、この積層体を図4に示されるように偏光フィルム46に貼り付け、液晶表示体40を得た。なお、これらの各液晶表示体30の画像サイズは例えば10.4インチ

とし、解像度は例えば $800\times 600$ ドットとして、下記方法によって、画像コントラストの評価を行った。

【0082】防眩性はスガ試験機社製の写像性測定器ICM-1DP(JIS K7105)を使用、透過モードで、光学くし幅 $2\text{mm}$ で測定した。測定値が小さいほど防眩性が高い。ここでは、50%未満を○、50%以上、70%未満を△、70%以上を×として評価した。画像ギラツキは防眩性の評価と同じ測定器を使用し、透過モードで、光学くし幅 $0.125\text{mm}$ で測定した。測定値が大きいほど画像ギラツキが少ない。ここでは、10%以上を○、5%以上、10%未満を△、5%未満を×とした。反射率は分光光度計UV3100(島津製作所社製)を使用し、波長領域 $400\sim 700\text{nm}$ の範囲の $5^\circ$ の正反射を測定、JIS Z8701に従い、視

40

50

感度補正したY値で表した。なお、測定は非測定面を黒マジックで完全に黒塗りし、行った。

【0083】耐摩耗性は日本スチールウール社製のスチールウール#0000を板紙耐摩耗試験機（熊谷理機工業社製）に取り付け、反射防止材料の表面層面を荷重200gにて50回往復させる。その後、その部分のHAZE値の変化 $\delta H$ （下記計算に基づく）を東洋精機社製HAZEメーターで測定した。測定値が大きいほど耐摩耗性が悪い。なお、HAZE値の測定は反射防止材料単体で行った。

HAZE値変化 $\delta H = \text{試験後のHAZE値} - \text{試験前のHAZE値}$

【0084】耐薬品性は、表面層面をイソプロピルアルコールを含ませた綿棒（ジョンソン社製）で、50往復擦った後に、粗面化層に剥がれ等著しい変化があった場合を×、変化がない場合を○、その中間を△として評価した。臨界面面張力はウィル・ヘルミー法により反射防止材料の表面層の水とヨウ化メチレンに対する接触角を測定し、コーティングの基礎科学（原崎 勇次著 楳書店発行）p170～171記載の次式に代入、Zismamプロットから、 $\cos \theta - 1$ に外挿した $\gamma_{lv}$ の値から求めた。

$\cos \theta = 1 + b (\gamma_s - \gamma_{lv})$  ただし、 $\gamma_{lv} \geq \gamma_s$  \* 40

\*  $\theta$  : 固/液の接触角、 $\gamma_{lv}$  : 液体の表面張力、 $\gamma_s$  : 臨界面面張力、 $b$  : 定数

【0085】耐汚染性は、表面層面に菜種油をスポイトで1滴、滴下した後、滴下した菜種油をリグロインを含ませた旭化成社製のベンコットで20往復ラビングする。さらにその後、拭き取った面のSEM写真を撮影、面の傷やベンコットの繊維の付着の有無を確認した。粗面化層に傷やベンコットの繊維の付着が顕著に認められる場合を×、全く変化がない場合を○、その中間を△とした。画面コントラストはJIS C7072 1988に於ける液晶表示パネルのコントラスト比（CR）測定方法に準拠し、評価した。画像コントラストの評価における光源101-液晶パネル-測光器104の位置関係を図4に示す。この場合、光源101と液晶パネル2との間は例えば1cm、液晶パネル2と測光器との間は例えば50cm、測光器の開口径は例えば5°に設定した。なお、光源には5WのELを使用し、測光器にはミノルタカメラ社製のLS-100を使用した。CRが4以上の場合を◎、同、3以上、4未満の場合を○、同、2以上～3未満の場合を△、同、2未満を×とした。以上の評価結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

サンプル	臨界面面張力 (dyne/cm)	HAZE値	反射率	防眩性	ギラツキ	耐摩耗性	耐薬品性	耐汚染性	画像 コントラスト
実施例1	11	10.5	1.4	○	○	2.8	○	○	◎
実施例2	11	22.0	1.3	○	○	1.6	○	○	○
実施例3	11	22.0	1.3	○	○	0.6	○	○	○
実施例4	18	11.0	1.6	○	○	0.7	○	○	○
実施例5	15	28.0	1.0	○	○	0.8	○	○	○
実施例6	11	9.0	1.4	○	○	1.2	○	○	◎
比較例1	30	13.2	2.6	○	○	2.8	○	×	○
比較例2	22	35.0	2.0	○	○	5.8	○	△	×
比較例3	23	29.0	1.1	○	×	10.2	○	△	△
比較例4	36	0.3	4.3	×	○	53.4	○	×	◎
比較例5	42	11.3	1.3	○	○	2.4	○	×	○
比較例6	25	2.3	1.9	△	○	46.3	×	△	○

【0087】表1の結果から明らかなように、本発明の反射防止材料はいずれも良好な特性が得られているのに対し、比較例の反射防止材料はすべて臨界面面張力が20dyne/cmより大きいために、耐汚染性に問題を有するのである。加えて、比較例2はフィラーの含有量が多いので、透明性、画像コントラストが劣るものであり、比較例3はフィラーの粒径が大きいために画像コントラストが劣り、ギラツキの問題を有する。また、比較例4は粗面化層及び表面層が設けられていないので防眩性、耐摩耗性の問題を有し、さらに、比較例6は粗面化層に硬化性樹脂に代えて熱化塑性樹脂が使用されているために耐摩耗性、耐薬品性に劣るものである。

※【0088】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、ディスプレイへの太陽光及び蛍光灯等の外部光の映り込みを防止することにより優れた反射防止性を発揮し、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができるとともに、光学的に安定で優れた耐摩耗性、耐薬品性を示し、かつ、優れた耐汚染性を示す反射防止材料と偏光フィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の反射防止材料の構成を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の反射防止材料を使用した偏光フィルムの構成を示す概略断面図である。

【図3】 反射防止材料を使用した偏光フィルムを具備する液晶表示体の構成を示す概略断面図である。

【図4】 反射防止材料を使用した偏光フィルムを具備する他の液晶表示体の構成を示す概略断面図である。

【図5】 画像コントラストの測定装置の配置図を示す概略図である。

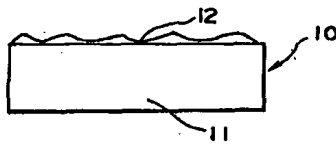
【符号の説明】

10…反射防止材料、11…透明基体、12…粗面化

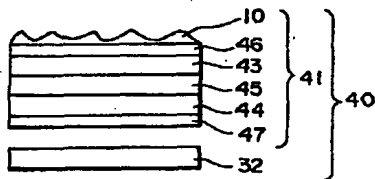
\*10

\*層、20…粗面化層付偏光フィルム、21…透明基体、22…粗面化層、23…第1の保護材、24…偏光基体、25…第2の保護材、30…液晶表示体、31…液晶パネル、32…背面光源、33、34…ガラス基盤、33'、34'…透明電極面、35…ネマチック液晶、36…偏光フィルム、40…液晶表示体、41…液晶パネル、42…背面光源、43、44…ガラス基盤、45…ネマチック液晶、46、47…偏光フィルム、60…光源、61…液晶パネル、62…測光器。

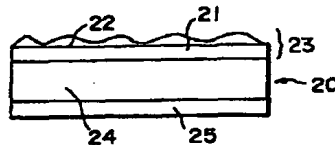
【図1】



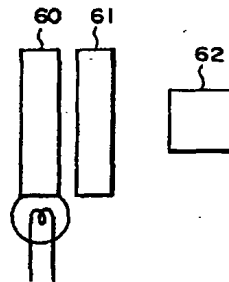
【図4】



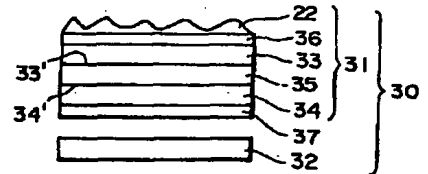
【図2】



【図5】



【図3】



#### 【手続補正書】

【提出日】平成10年5月6日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 透明基体の片面もしくは両面に、直接或は他の層を介して、粗面化層、表面層を順次設けた反射防止材料において、前記表面層の臨界表面張力が20 dyne/cm以下であることを特徴とする反射防止材料。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 透明基体の片面に、直接或は他の層を介

して、粗面化層、表面層を順次設けてなる第1の保護材の透明基体側の面に、偏光基体を介して第2の保護材を積層した偏光フィルムにおいて、前記表面層の臨界表面張力が20 dyne/cm以下であることを特徴とする偏光フィルム。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】これら透明基体の透明性は高いもの程良好であるが、光線透過率(JIS C-6714)としては80%以上、より好ましくは90%以上が良い。また、その透明基体を小型軽量の液晶ディスプレイに用いる場合には、透明基体はフィルムであることがより好ましい。透明基体の厚さは、軽量化の観点から薄いほうが望ましいが、その生産性を考慮すると、1 μm〜5 μm



の範囲のものを使用することが好適である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】光カチオン重合開始剤の配合量は、主剤に対し、0.1～5.0重量%の範囲が望ましい。この配合量は0.1重量%より少なくても、5.0重量%より多くても紫外線硬化は不十分である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】また、皮膜形成剤としては、アルコキシシラン、金属アルコキシドや金属塩の加水分解物や、ポリシロキサンをフッ素変性したものなどを用いることができる。特に、表面層の臨界面張力を確実に $20\text{ dyne/cm}$ 以下にするためには、上記のような皮膜形成剤を用いると好適であり、特に、フッ素化合物が好適である。本発明の表面層は、上記で述べた材料を例えば溶剤で希釈し、スピンコーター、ロールコーター、印刷等の方法で粗面化層に設けて乾燥後、熱や放射線（紫外線の場合は上述の光重合開始剤を使用する）等により硬化させることによって得ることができる。放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマーは耐汚染性には優れているが、濡れ性が悪いため、組成によっては粗面化層上で表面層をはじくという問題や、表面層が粗面化層から剥がれるという問題が生じるおそれがあるため、粗面化層に使用する前述の放射線硬化型樹脂として説明した、アクリロイル系、メタアクリロイル系、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合し、使用することが望ましい。なお、透明基材が熱によるダメージを受けやすいPET、TAC等のプラスチックフィルムを使用する場合は、これら表面層の材料としては、放射線硬化型樹脂を選択することが好ましい。

【手続補正6】

【表面層塗料の配合】

・シリカゾル

(粒子径 $15\text{ nm}$ で $\text{SiO}_2$ として30重量%の

シリカ超微粒子を含有するエタノール分散液)

10部

・皮膜形成剤

(テトラエトキシシランの加水分解物 $\text{SiO}_2$ として計算して固形分濃度6%

)

15部

・溶剤

エタノール

53部

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】

【実施例】本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。なお、以下の説明において「部」は「重量部」を意味するものとする。

＜実施例1＞まず、架橋アクリルビーズとトルエンの混合物をサンドミルにて30分間分散することによって得られた下記分散液と、下記ベース塗料をディスパーにて15分間攪拌、混合した塗料を、膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、透過率92%からなる透明基材であるトリアセチルセルロース（商品名：富士タックUVD80、富士写真フィルム社製、屈折率1.49）の片面上に、リバースコーティング方式にて塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で2分間乾燥後、出力 $120\text{ W/cm}$ の集光型高圧水銀灯1灯を用いて、照射距離（ランプ中心から塗工面までの距離） $10\text{ cm}$ 、処理速度（塗工基材側の水銀灯に対する速度） $5\text{ m/分}$ で紫外線照射を行い、塗工膜を硬化させた。このようにして、厚さ $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 、屈折率1.53の粗面化層を形成した。その後、含フッ素シリカゾル（日産化学工業（株）社製LR201（全固形分濃度；4%、溶媒；エタノール/ブチルセロソルブ＝50/50、日産化学工業（株）社製）を前記粗面化層上にスピンコーティングにより塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で1分感乾燥後、 $120^\circ\text{C}$ で6時間熱キュアーし、厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、屈折率1.38、臨界面張力 $11\text{ dyne/cm}$ の表面層を形成し、HAZE値10.5、反射率1.4%の本発明の反射防止材料を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】（比較例5）下記配合の表面層塗料を用いた以外は、実施例1と同様にして、表面層の臨界面張力が $42\text{ dyne/cm}$ である比較用の反射防止材料を得た。反射防止材料のHAZE値は11.3、反射率は1.3%であった。

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正内容】

【0087】表1の結果から明らかなように、本発明の反射防止材料はいずれも良好な特性が得られているのに対し、比較例の反射防止材料はすべて臨界表面張力が20dyne/cmより大きいために、耐汚染性に問題を有する。加えて、比較例2はフィラーの含有量が多いの

で、透明性、画像コントラストが劣るものであり、比較例3はフィラーの粒径が大きいために画像コントラストが劣り、ギラツキの問題を有する。また、比較例4は粗面化層及び表面層が設けられていないので防眩性、耐摩耗性の問題を有し、さらに、比較例6は粗面化層に硬化性樹脂に代えて熱化塑性樹脂が使用されているために耐摩耗性、耐薬品性に劣るものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

G02B 5/30

G02F 1/1335

G09F 9/00

H01J 5/16

318

FI

G02F 1/1335

G09F 9/00

H01J 5/16

G02B 1/10

318A

A

(72)発明者 山崎 和弘

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所情報メディア事業部内

(72)発明者 作本 征則

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所情報メディア事業部内